PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

05-111614

(43)Date of publication of application: 07.05.1993

(51)Int.CI.

B010 53/34

B01D 53/34

F23J 15/00

(21)Application number: 03-273872

(71)Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing:

22.10.1991

(72)Inventor: TAKASHINA TORU

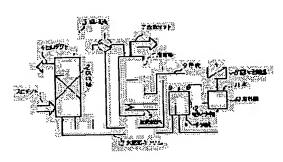
UGAWA NAOHIKO TATANI ATSUSHI ONIZUKA MASAKAZU

INOUE KENJI

(54) TREATMENT OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To control K loss and to remove both SO2 and CO2 at the same time in treating SO2 and CO2 containing exhaust gas with liq. absorbent containing K2CO3 by performing an absorption process, a CO2 striping process, a K2SO4 separation process and an electrolysis process for giving KOH and sulfuric acid. CONSTITUTION: In treating SO2 and CO2 containing exhaust gas with liq. absorbent containing K2CO3, the SO2 and CO2 are removed from the exhaust gas by an absorbing process using an absorber 2 and the liq. absorbent drawn from the absorbing process is heated to strip the CO2 by a stripping process using a stripper 5. Further, solidified K2SO4 is separated from the liq. absorbent drawn from the stripping process by a separation process using a solid-liquid separator 8. And the K2SO4 obtained in the separation process is electrolyzed to give the KOH 13 and sulfuric acid 14 by an electrolysis process using an electolyzer 12. Water solution of KOH 13 obtained in the electrolysis process



is reused in the absorption process to remove both the SO2 and CO2 from the exhaust gas at the same time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of

18.04.2000

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

国際調查報告

(12) 公開特許公報(A) (19)日本国特許庁(JP)

(11)特許出願公開番号

特開平5-111614

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	宁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	125 C	6953-4D		
	R	6953-4D		
	135 Z	6953-4D		
F23J 15/00	Z	6850-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

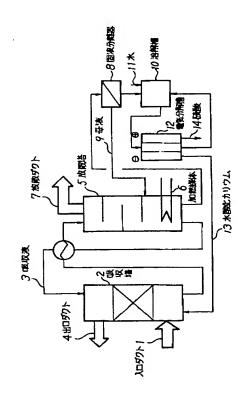
(21)出願番号	特願平3-273872	(71)出願人 000006208
		三菱重工業株式会社
(22)出顧日	平成3年(1991)10月22日	東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号
		(72)発明者 髙品 徹
		広島県広島市西区観音新町四丁目 6番22号
		三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者 鵜川 直彦
		広島県広島市西区観音新町四丁目 6番22号
	·	三菱重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者 多谷 淳
		広島県広島市西区観音新町四丁目 6番22号
		三菱重工業株式会社広島研究所内
		(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの処理方法

(57)【要約】

【目的】 ボイラなどの排ガスから硫黄酸化物と二酸化 炭素を同時に除去する方法に関する。

【構成】 硫黄酸化物と二酸化炭素を含む排ガスを炭酸 カリウムを含有する吸収液で処理する方法において、排 ガスより硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、 吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を 放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から 固体化した硫酸カリウムを分離する分離工程及び分離工 程で得られた硫酸カリウムを電気分解し、水酸化カリウ ムと硫酸を得る電解工程を備え電解工程で得られる水酸 化カリウム水溶液を吸収工程で再利用するようにした排 ガスの処理方法。



10

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄酸化物と二酸化炭素を含む排ガスを炭酸カリウムを含有する吸収液で処理する方法において、排ガスより硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する分離工程及び分離工程で得られた硫酸カリウムを電気分解し、水酸化カリウムと硫酸を得る電解工程を備え電解工程で得られる水酸化カリウム水溶液を吸収工程で再利用することを特徴とする排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はボイラなどの排ガスから 硫黄酸化物と二酸化炭素を同時に除去する方法に関す る。

[0002]

【従来の技術】近年、急激に二酸化炭素の大量排出による地球温暖化問題と硫黄酸化物による酸性雨問題がクローズアップしてきている。これまでは、二酸化炭素は従 20 来無害であるとされ、それゆえ排ガスからあえて除去するという技術は少なく、ましてや硫黄酸化物と同時に除去する技術については産業上利用できる段階には至っていないのが現状である。

【0003】従って、ここでは二酸化炭素と硫黄酸化物 を別々に処理する技術について簡単に述べる。排ガスから二酸化炭素を除去する技術としては、現在アミンなど の有機物吸収剤を利用した湿式の化学吸収法や吸着剤を 利用した乾式の吸着法などがある。一方、排ガスから硫 黄酸化物を除去する技術としては炭酸カルシウムを吸収 30 剤とする湿式の石灰石膏法が主流となっている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】前記のアミンなどの有機物吸収剤を利用した湿式の化学吸収法でも原理的には二酸化炭素と硫黄酸化物の同時処理が可能であると考えられるが、この場合には次の問題点を有する。

- (1) 有機物吸収剤は一般に硫黄酸化物の共存により分解し、吸収剤の損失が大きい。
- (2) 一般に湿式の吸収法は多くの排水をもらたすが、 有機物吸収剤を使用すると吸収剤もしくは吸収剤の分解 40 生成物に起因するCOD(化学的酸素要求量)成分が排 水中に含まれ、排水の性状を悪化させる。

【0005】さらに、炭酸カリウムでも有機物吸収剤と同様に原理的には二酸化炭素と硫黄酸化物の同時吸収は可能であるが、吸収された硫黄酸化物が吸収剤であるカリウムとカリウム塩を生成し、吸収剤としての能力を低下させ、カリウムの損失を大きくする。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記のような状況において、本発明者らは硫黄酸化物が共存しても安定であり、

かつ排水中にもCOD成分をもたらさない二酸化炭素吸収剤である炭酸カリウムに着目し、さらにカリウムの損失を抑制するため、硫黄酸化物のカリウム塩を分離し、このカリウム塩を電解により分解し、水酸化カリウムと硫酸を回収する方法を見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は硫黄酸化物と二酸化炭素を含む排ガスを炭酸カリウムを含有する吸収液で処理する方法において、排ガスより硫黄酸化物と二酸化炭素を除去する吸収工程、吸収工程より抜き出した吸収液を加熱して二酸化炭素を放散する放散工程、放散工程より抜き出した吸収液から固体化した硫酸カリウムを分離する分離工程及び分離工程で得られた硫酸カリウムを電気分解し、水酸化カリウムと硫酸を得る電解工程を備え電解工程で得られる水酸化カリウム水溶液を吸収工程で再利用することを特徴とする排ガスの処理方法である。

【0008】以下、本発明の具体的な実施例をあげ、本 発明の作用・効果を併せて説明する。

[0009]

【実施例】図1に本発明の一実施例を示す。本発明によれば入口ダクト1より導かれた排ガス中の二酸化炭素と硫黄酸化物は吸収塔2で炭酸カリウムを含有する吸収液3と接触し、以下の反応式で吸収される。

(二酸化炭素)

 $CO_2 + K_2 CO_3 + H_2 O \rightarrow 2 KHCO_3$ (硫黄酸化物)

 $S O_2 + 2 K_2 C O_3 + H_2 O \rightarrow K_2 S O_3 + 2 K H C O_3$

 $K_2 SO_3 + 1/2O_2 \rightarrow K_2SO_4$

【0010】硫黄酸化物は炭酸カリウムに吸収されると 亜硫酸カリウムを生成し、さらに排ガス中の酸素と反応 して硫酸カリウムを生成する。もし、排ガス中の酸素濃 度が低いあるいは硫黄酸化物の濃度が高いなどの理由に より、亜硫酸カリウムが十分に酸化されない場合には吸 収液中に系外より空気あるいは酸素などを添加して、亜 硫酸カリウムを酸化することもある。吸収処理された排 ガスは出口ダクト4より排出される。

【0011】二酸化炭素と硫黄酸化物を吸収した吸収液は放散塔5に送られ、蒸気などの加熱媒体6により加熱される。加熱された吸収液からは以下の反応式で二酸化炭素が放散され、放散ダクト7を介して排出される。しかし、硫酸カリウムは分圧をもたないので放散されない。

 $2 \text{ KHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{K}_2 \text{ SO}_3 + \text{H}_2 \text{ O}$

【0012】一方、この時、吸収液の硫酸カリウムはその溶解度以上の濃度に保たれるように運転され、吸収液中には硫酸カリウムの結晶が存在する。これは図2に示すように硫酸カリウムの溶解度が炭酸カリウムあるいは重炭酸カリウムに比較して、溶解度が小さいことを巧み50に利用したものである。

【0013】硫酸カリウムの結晶を含有した吸収液の一部は固液分離器8に導かれ、固体の硫酸カリウムが分離される。母液9は放散塔5へ戻される。分離された硫酸カリウムは溶解槽10で水11により再溶解され、電気分解槽12の中間室へ供給される。電気分解槽12は中間室、陽極室および陰極室からなり、中間室と陽極室は陰イオン交換膜で、中間室と陰極室は陽イオン交換膜で区切られている。電気分解のための陽極および陰極は各々陽極室および陰極室に設置され、直流電流が流れている。電気分解槽12では以下の電気化学反応により水酸 10

【0014】 (陽極)

化カリウムと硫酸が生成する。

H₂ O → 2 H⁺ + 1/2O₂ + 2 e⁻ 中間室よりカリウムイオンが陽極室へ透過し、水酸化カリウムとなる。

【0015】(陰極)

 $2 H_2 O + 2 e^- \rightarrow 2 O H^- + H_2$

中間室より硫酸イオンが透過し、硫酸となる。

【0016】陽極室で生成した水酸化カリウム13は吸 9%以上であり、水酸化カリウムは吸収塔あるいは放散 収塔2へ戻される。一方、陰極室からは硫酸14が回収 20 塔へ供給し、吸収剤として再利用できた。また、硫酸は される。 炭酸カルシウムで中和し、石膏として回収した。しか

【0017】以下に一実施例の装置の諸元を示す。

(1) 吸収塔 内径0.13m×高さ8.0m (有効接触部6.0m)

(2) 放散塔 内径0.13m×高さ8.0m (加圧蒸気加熱)

- (3) 固液分離器 遠心分離方式:処理量20リット ル/h
- (4) 電気分解槽 交換膜面積:陽イオン、陰イオン 共0,2 m²

【0018】以下に一実施例の運転状態の一例を示す。

(1) 排ガス性状 流量: 200 m³ N/h (dry)

組成: CO2 14.5vol% (dry)

 SO_2 800 ppm (dry)

O₂ 4. 5 v o 1 % (d r y)

(2) 吸収塔 循環流量 3.5 m³/h

温度 5.5 ℃

圧力 大気圧

カリウム濃度 2.3kgmol/m³

(3) 放散塔 供給流量 3.5 m³ / h 温度 100 ℃

 温度
 100

 圧力
 大気圧

(4) 電気分解槽 供給流量 30 リットル/

h

) 電流密度 1800 A/m²

過電圧 8 V

【0019】上記の装置および運転状態において、排ガスからの二酸化炭素の除去率は35%以上であり、かつ硫黄酸化物の除去率は99%以上であった。

【0020】また、電気分解槽より1.0mol/リットルの水酸化カリウムが15リットル/h、0.5mol/リットルの硫酸が15リットル/hで回収できた。ここで回収された水酸化カリウムおよび硫酸の純度は99%以上であり、水酸化カリウムは吸収塔あるいは放散塔へ供給し、吸収剤として再利用できた。また、硫酸は炭酸カルシウムで中和し、石膏として回収した。しかし、ここで回収される硫酸は純度が高いため、場合によっては排水処理のpH調整などにも使用可能である。

[0021]

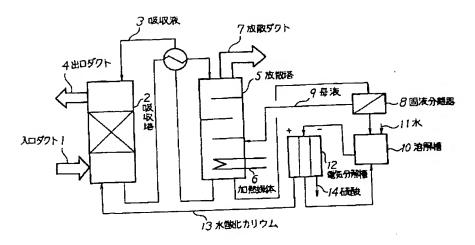
【発明の効果】以上、実施例でも述べたように、本発明は硫黄酸化物が共存しても安定であり、かつ排水中にもCOD成分をもたらさない二酸化炭素吸収剤である炭酸カリウムに着目し、さらにカリウムの損失を抑制するため、硫黄酸化物のカリウム塩を分離し、このカリウム塩を電解により分解し、水酸化カリウムと硫酸を回収する方法であり、産業上実用化されていなかった排ガスからの二酸化炭素と硫黄酸化物の同時除去を可能とした。

【図面の簡単な説明】

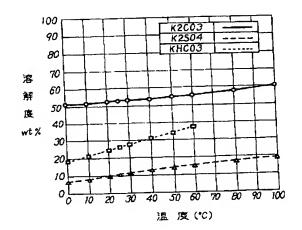
【図1】本発明の実施例の系統図

【図2】 本発明における塩の溶解度を示す図表

【図1】



[図2]



【手続補正書】

【提出日】平成3年11月12日

【手続補正1】

【補正対象費類名】明細費

【補正対象項目名】 0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】 (陽極)

 $H_2 O \rightarrow 2 H^+ + 1/2O_2 + 2 e^-$

中間室より<u>硫酸</u>イオンが陽極室へ透過し、<u>硫酸</u>となる。

【手続補正2】

【補正対象暋類名】明細暋

【補正対象項目名】 0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】(陰極)

 $2 H_2 O + 2 e^- \rightarrow 2 O H^- + H_2$

中間室より<u>カリウム</u>イオンが透過し、<u>水酸化カリウム</u>となる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】<u>陰</u>極室で生成した水酸化カリウム13は吸収塔2へ戻される。一方、<u>陽</u>極室からは硫酸14が回収される。

【手続補正4】

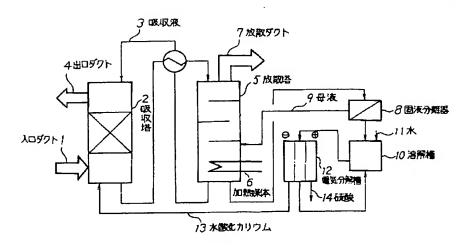
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鬼塚 雅和

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内 (72) 発明者 井上 健治

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内